

**2,4-D em videiras: estudo de caso no Município de Jaguari-RS, estado do Rio Grande do Sul, Brasil**

**2,4-D in vines: a case study in the city of Jaguari-RS, Rio Grande do Sul State, Brazil**

**2,4-D en vides: un caso de estudio en la ciudad de Jaguari-RS, provincia del Rio Grande do Sul, Brasil**

Recebido: 11/09/2020 | Revisado: 19/09/2020 | Aceito: 22/09/2020 | Publicado: 24/09/2020

**Ana Lúcia de Paula Ribeiro**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0193-2099>

Instituto Federal Farroupilha, Brasil

E-mail: [analucia.ribeiro@iffarroupilha.edu.br](mailto:analucia.ribeiro@iffarroupilha.edu.br)

**Ana Paula Rodrigues Brum**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0753-0277>

Instituto Federal Farroupilha, Brasil

E-mail: [anapaulabrumsvs@gmail.com](mailto:anapaulabrumsvs@gmail.com)

**Magali Kemmerich**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8374-4106>

Universidade Federal de Pelotas, Brasil

E-mail: [magali\\_kemmerich@hotmail.com](mailto:magali_kemmerich@hotmail.com)

**Jerônimo Zamberlan Buzzatti**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5856-4149>

Instituto Federal Farroupilha, Brasil

E-mail: [jeronimobuzzatti@hotmail.com](mailto:jeronimobuzzatti@hotmail.com)

**Francisco Teixeira Rodrigues**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9426-4458>

Instituto Federal Farroupilha, Brasil

E-mail: [franciscot.agro02@gmail.com](mailto:franciscot.agro02@gmail.com)

**Resumo**

Atualmente plantas de videira no município de Jaguari, localizado na região centro-oeste do estado do Rio Grande do Sul - Brasil, apresentam sintomas de fitotoxidez, possivelmente oriundos da aplicação de agrotóxicos em áreas de produção agrícola. A uva é um produto de

grande valor econômico, social e cultural para a região. Neste sentido a Lei Municipal N° 3.163 restringe o uso de herbicidas derivados da composição química 2,4-D (diclorofenoxiacético) em todo o território do município de Jaguari no período de 15 de setembro a 15 de março de cada ano agrícola, independente da modalidade de sua aplicação. Portanto, o objetivo deste trabalho foi identificar e quantificar resíduos de 2,4-D nas folhas de videira pelo método QuEChERS e análise por HPLC-MS/MS. A coleta das amostras foi realizada em seis propriedades localizadas dentro do perímetro delimitado pela Lei Municipal N° 3.163. O período de amostragens foi semanal de 29/09/2017 a 06/12/2017, perfazendo um total de 62 amostras. Foram coletadas folhas de videiras e armazenadas em sacos plásticos devidamente identificados e encaminhados para o Laboratório de Análises de Resíduos e Pesticidas (LARP), na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Durante o período de amostragem observou-se problemas de fitotoxidez das plantas. Comprovou-se a presença de resíduos do herbicida em 69% das amostras, concluindo-se que a deriva do produto pode ser a causa dos danos nas videiras apontados pelos produtores de Jaguari.

**Palavras-chave:** *Vitis vinífera*; Ácido diclorofenoxiacético; Herbicidas fenólicos.

### **Abstract**

Currently, grapevine plants in the Jaguari, located in the central-western region in Rio Grande do Sul state - Brazil, show symptoms of phytotoxicity, possibly resulting from the application of agrochemicals in agricultural production areas. The grape is a product of great economic, social and cultural value for the region. In this sense, Municipal Law n° 3,163 restricts the use of herbicides derived from chemical composition 2,4-D (dichlorophenoxyacetic) throughout the Jaguari territory from September 15 to March 15 of each agricultural year, independent of modality of its application. Therefore, the objective of this paper is to identify and quantify 2,4-D residues in the vine leaves by QuEChERS method and HPLC-MS / MS analysis. The samples were collected in six properties located within the perimeter delimited by Municipal Law n° 3,163. The sampling period was weekly from 09/29/2017 to 06/12/2017, making a total of 62 samples. The vines were collected and were stored in properly identified plastic bags and sent to the Laboratory of Analysis of Residues and Pesticides (LARP), at the Federal University of Santa Maria (UFSM). Problems of plant phytotoxicity were observed during the sampling period. It was verified the presence of residues of the herbicide in 69% of the samples, concluding that the drift of the product may be the cause of the damage to the vines pointed out by the Jaguari producers.

**Keywords:** *Vitis vinifera*; Dichlorophenoxyacetic acid; Phenolic herbicides.

## Resumen

Atualmente, las plantas de vides del municipio de Jaguari, ubicado en la región centro-occidental de la provincia de Rio Grande do Sul - Brasil, presentan síntomas de fitotoxicidad, quizás por los derivados de la aplicación de plaguicidas en las áreas de producción agrícola. La uva es un producto de gran valor económico, social y cultural para la región. A este respecto, la Ley Provincial N ° 3.163, restringe el uso de herbicidas derivados de la composición química 2,4-D (diclorofenoxiacético) en todo el territorio de la municipio de Jaguari del 15 de septiembre al 15 de marzo de cada año agrícola, independientemente de la modalidad de su aplicación. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue identificar y cuantificar residuos de 2,4-D en hojas de vid por el método QuEChERS y análisis por HPLC-MS / MS. Las muestras fueron recogidas en seis predios ubicados dentro del perímetro definido por la Ley Municipal N ° 3.163. El período de muestreo fue semanal del 29/09/2017 al 12/06/2017, totalizando 62 muestras. Las hojas de parra fueron recogidas y almacenadas en bolsas plásticas debidamente identificadas y enviadas al Laboratorio de Análisis de Residuos y Plaguicidas (LARP), de la Universidad Federal de Santa María (UFSM). Durante el período de muestreo se observaron problemas de fitotoxicidad vegetal. Se confirmó la presencia de residuos de herbicidas en el 69% de las muestras, concluyendo que la deriva del producto puede ser la causa del daño a las cepas señalado por los productores de Jaguari.

**Palabras clave:** *Vitis vinífera*; Ácido diclorofenoxiacético; Herbicidas fenólicos.

## 1. Introdução

A área plantada com videiras no Brasil, em 2019, foi de 75.731 ha 0,33% superior à verificada no ano anterior, segundo dados obtidos no IBGE (IBGE, 2020). A área cultivada com videiras está concentrada na região Sul, com 55.501 ha, e representou 73,29% da área vitícola do país em 2019. Nessa região, o Rio Grande do Sul é o principal estado produtor, que respondeu por 62,72% da área vitícola nacional, e apresentou aumento de 0,25%, comparado ao ano 2018 (Mello & Machado, 2020). Na safra de 2018 o Rio Grande do Sul produziu 822.689 toneladas sendo 14,03% inferior àquela verificada em 2017 (Mello, 2019).

A produção de uvas no Rio Grande do Sul, em 2017, foi de 956.913 toneladas a maior já registrada (Mello, 2018). Neste contexto, o município de Jaguari localizado na região centro-oeste do Rio Grande do Sul apresentou queda de produção de 65%, dados da Cooperativa Agrária São José uma das mais antigas cooperativas gaúchas, fundada em 1932,

que abrange 58 associados e 120 hectares cultivados no município. A colheita da cooperativa chegava a 18 toneladas e na safra de 2017 foi de 6 toneladas (Prestes, 2019).

Atualmente, plantas de videira no município de Jaguari, enfrenta problemas de fitotoxidez nas plantas, possivelmente oriundos da aplicação de agrotóxicos em áreas de produção agrícola. A uva é um produto de grande valor econômico, social e cultural para a região e ocupa uma área de produção de 130 hectares.

Os agricultores apontam o uso do herbicida ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) em outras culturas agrícolas como responsável pelos danos causados nas videiras da localidade, pois têm observado nas videiras sintomas similares aos danos causados por este herbicida. Este herbicida não é utilizado no manejo de videiras, porém, é aplicado em outras culturas, o que pode ocasionar sua deriva pelo ar e, conseqüentemente, prejudicar na produção de uvas.

A deriva não alvo pode ocorrer de duas maneiras, como deriva de pulverização ou deriva a vapor. A deriva de pulverização ocorre quando pequenas gotas se deslocam do local de perto do momento da aplicação. Isso pode acontecer com qualquer tipo de herbicida. Deriva a vapor ocorre quando o material de pulverização se volatiliza ou evapora da área alvo e é levado fora do local por vento ou inversões como um gás ou vapor. Ela não é visível e pode causar danos a plantas sensíveis a alguma distância do local de aplicação. O potencial químico específico para a deriva de vapor é baseado na pressão vapor dos herbicidas. A pressão de vapor é afetada pela temperatura e umidade relativa. Como o 2,4-D tem alta pressão de vapor, rapidamente se volatiliza, especialmente sob temperaturas mais elevadas e baixa umidade (Walker, 2011).

Em decorrência das perdas de produção na safra de 2017 de aproximadamente 65 % em relação à safra do ano anterior instaurou-se audiência pública no final do ano de 2016 no município. Durante a audiência os agricultores apresentaram amostras dos danos causados nas videiras, atingidas principalmente pelo herbicida 2,4-D, um herbicida classificado como extremamente tóxico e volátil (Molina, 2016).

O ácido 2,4 diclorofenoxiacético é utilizado na agricultura, no combate a ervas daninhas. É um herbicida altamente seletivo, sistêmico, pós-emergente. Uma vez absorvido é translocado dentro da planta, acumulando-se nos pontos crescentes das raízes e agindo pelo crescimento desordenado das células, impedindo o transporte de água e nutrientes através da planta (Amarante Junior et al. 2002). A deriva de herbicida pode ferir folhagem, brotos, flores e frutas. Se ocorrer lesão suficientemente grave, seja por um acidente ou por exposição repetida, pode ter o rendimento reduzido, má qualidade dos frutos e ocasionalmente morte da videira (Ball et al., 2014).

Após a observação dos sintomas similares aos danos causados pelo herbicida nas videiras, os agricultores e as autoridades do município de Jaguari manifestaram preocupação em relação aos danos de fitotoxidez para as próximas safras. Mediante esta situação buscaram medidas que pudessem auxiliar na prevenção deste problema. Uma das principais medidas foi a aprovação da Lei Municipal N° 3.163, de 11 de julho de 2017 que nos termos da Lei, fica restrito o uso de herbicidas derivados da composição química 2,4-D (diclorofenoxiacético) em todo o território do município de Jaguari no período de 15 de setembro a 15 de março de cada ano agrícola, independente da modalidade de sua aplicação.

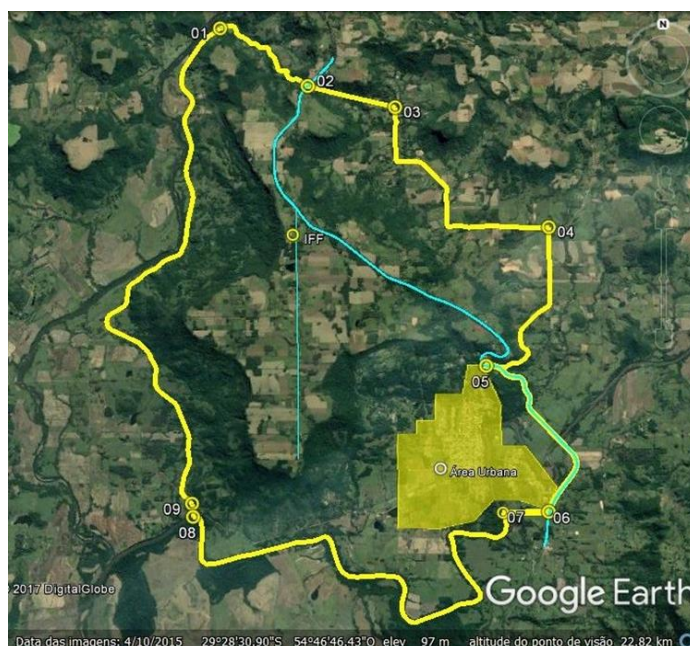
Portanto, o objetivo do trabalho foi identificar e quantificar a presença de resíduos de 2,4-D nas folhas de videira no município de Jaguari, estado do Rio Grande do Sul, Brasil, pelo preparo de amostra via método QuEChERS e análise por HPLC-MS/MS, a fim de identificar a causa da fitotoxidez nas plantas de videira.

## **2. Metodologia**

O trabalho de pesquisa foi de natureza qualitativa e quantitativa baseado em estudo de caso. Os estudos quantitativos e os qualitativos podem ser complementares de modo a fornecer um melhor entendimento sobre o fenômeno em estudo (Yin, 2015). O estudo de caso tem suas particularidades e o pesquisador não está envolvido diretamente no caso, porém este fato depende do fenômeno que está sendo analisado (Pereira et al., 2018).

Toda a coleta foi realizada no município de Jaguari, Rio Grande do Sul, Brasil. Este município localiza-se a uma latitude 29°29'51" sul e a uma longitude 4°41'24" oeste, estando a uma altitude de 112 metros, na Região Centro-Oeste. Foram selecionadas seis propriedades rurais produtoras de uvas para a realização das coletas de amostras. Estas estão localizadas dentro do perímetro delimitado pela Lei Municipal N° 3.163, de 11 de julho de 2017 (Figura 1).

**Figura 1.** Delimitação do perímetro estabelecido pela Lei Municipal N° 3.163, de 11 de julho de 2017 no município de Jaguari-RS. Santa Maria, 2020.



Fonte: <https://www.google.com/earth/>.

Devido às concentrações dos analitos serem geralmente muito baixas, apresentarem propriedades químicas distintas, bem como a complexidade das matrizes, faz com que ocorra a necessidade de uma etapa prévia de preparo da amostra. Devido ao fato de que as medidas são normalmente efetuadas em baixos níveis de concentração, as interferências são problemas frequentes que devem ser considerados (Prestes et al., 2011)

Atualmente um dos métodos mais utilizados no preparo de amostras para extração de resíduos de agrotóxicos é o método de QueChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe*). Este método introduzido por Anastassiades no ano de 2013, tem por vantagens ser rápido, fácil, econômico, efetivo, robusto e seguro. Com o objetivo de atender aos rigorosos Limites Máximos de Resíduos (LMRs), estabelecidos por legislações internacionais, este método foi idealizado para gerar extratos que pudessem ser analisados por Cromatografia Líquida e/ou Cromatografia Gasosa acopladas à Espectrometria de Massas em Série (GC-MS/MS e LC-MS/MS), (Prestes et al., 2009).

Foi analisado a presença de três compostos 2,4D, 2,4-D metil éster, 2,4-D butil éster em 62 amostras. Os valores de limite de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram 3 e 10  $\mu\text{g kg}^{-1}$  respectivamente.

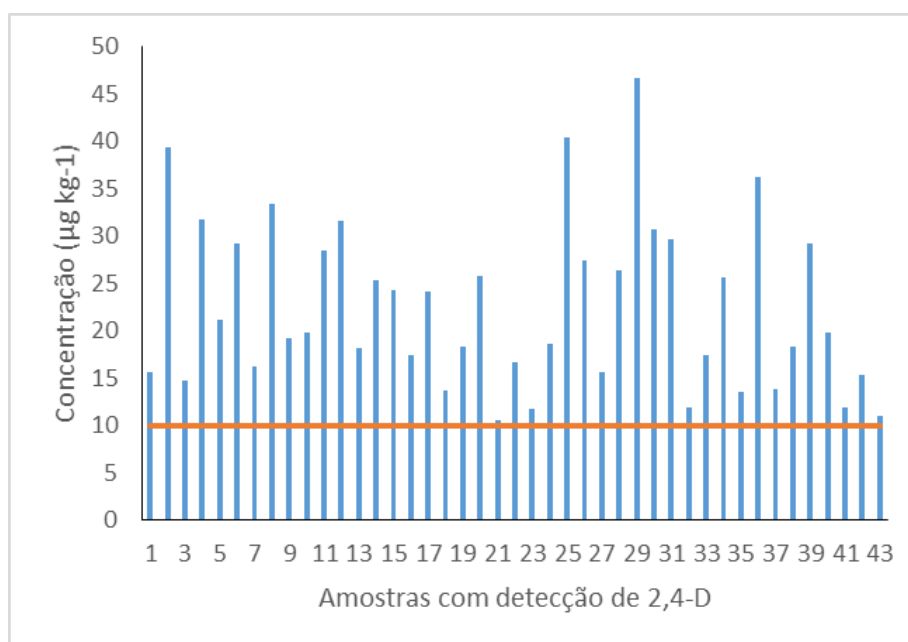
### 3. Resultados e Discussão

Após análises por LC- MS/MS e GC-MS/MS nas folhas de videira foram detectados a presença de resíduos do herbicida 2,4-D em pelo menos uma das formulações analisadas (Figura 2).

Das 62 amostras analisadas sob limite de quantificação (LOQ) de  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$  por LC-MS/MS e GC-MS/M e sob limite de detecção (LOD) de  $3 \mu\text{g Kg}^{-1}$  por LC- MS/MS e GC-MS/M, em 43 amostras foram detectados resíduos do herbicida 2,4-D (ácido diclorofenoxiacético).

Não foram detectadas nas amostras concentrações de 2,4-D metil éster e 2,4-D butil éster, exceto em uma única com limite de quantificação abaixo de  $10 \mu\text{g kg}^{-1}$  por LC- MS/MS e GC-MS/M. A formulação éster tem como vantagem não ser solúvel em água, dissolve-se bem em óleos e solventes orgânicos, porém, os ésteres metil, etil e isopropil apresentam alta volatilidade, devido a problemas de volatilização a formulação éster este produto não é comercializado no Brasil.

**Figura 2.** Concentração de 2,4-D ( $\mu\text{g kg}^{-1}$  por LC- MS/MS e GC-MS/M) em amostras de folhas de videira no município de Jaguari - RS. Santa Maria - RS, 2020.



Fonte: Os autores.

Durante o período de amostragem observou-se problemas de fitotoxicidade das plantas de videira. Os sintomas conferidos aparentemente, se assemelhavam as lesões causadas pelo herbicida em estudo.

Em trabalhos conduzidos no município de Maringá/PR, com o objetivo de avaliar o dano potencial de subdoses de 2,4-D sobre plantas de uva, imitando depósitos decorrentes de deriva a epinastia das partes novas das plantas surgiu rapidamente após a aplicação do 2,4-D. O sintoma mais típico que é relatado nos casos de ocorrência de deriva (folhas “pata-de-rã” - designação usual que descreve os sintomas de crescimento anormal das folhas de espécies sensíveis afetadas por herbicidas fenólicos), só começa a aparecer a partir de 12 dias após a aplicação, tornando-se evidente apenas cerca de 20 dias após as aplicações nas folhas novas surgidas após a ocorrência da deriva simulada. A epinastia não compromete diretamente a produtividade, no entanto, à medida que ela se intensifica (podendo inclusive chegar à necrose e conseqüente queda da folha), a redução da área foliar fotossintetizante afeta a síntese de assimilados, que são responsáveis pelo acúmulo das reservas nos frutos (Oliveira Júnior et al, 2007).

A ação de ventos associados a altas temperaturas provoca a evaporação do herbicida durante a aplicação, e este se desloca em forma de bolsões, podendo percorrer longas distâncias e provocar a queima ou deformação na folhagem. Sintomas de fitotoxicidade causados por compostos contendo 2,4-D em plantas produzem a abertura do seio peciolar, clareamento das nervuras, rugosidade e crescimento anormal da folha que toma forma tubular (Sônego et al., 2003).

A formulação 2,4-D apresentou valores de concentração superiores ao LOQ, o que possibilita certificar a presença de resíduo do herbicida em 69,35% das amostras (43 das 62 amostras). Com base nestes resultados pode-se afirmar que a volatilização do produto ocorre na região, podendo ser a causa dos danos observados nas videiras e apontados pelos produtores da região nos últimos tempos. A deriva não alvo pode ocorrer de duas maneiras, como deriva de pulverização ou deriva a vapor. A deriva de pulverização ocorre quando pequenas gotas se deslocam do local de perto do momento da aplicação. Isso pode acontecer com qualquer tipo de herbicida. Deriva a vapor ocorre quando o material de pulverização se volatiliza ou evapora da área alvo e é levado fora do local por vento ou inversões como um gás ou vapor. A deriva de vapor não é visível e pode causar danos a plantas sensíveis a alguma distância do local de aplicação. O potencial químico específico para a deriva de vapor é baseado na pressão vapor dos herbicidas. A pressão de vapor é afetada pela temperatura e



umidade relativa. Como o 2,4-D tem alta pressão de vapor, rapidamente se volatiliza, especialmente sob temperaturas mais elevadas e baixa umidade (Walker, 2011).

A deriva deste produto pode ocorrer devido à utilização de doses muito altas durante a aplicação, assim como ocorrência de vento e alta temperatura nos dias de aplicação. O 2,4-D age como um mimetizador de auxina, sua utilização afeta o crescimento da planta, o que causa desordem e divisão celular, resultando na destruição dos tecidos vasculares.

Para evitar o dano de 2,4-D em videiras a partir da deriva de herbicidas é preciso adotar manejos agrícolas que possam minimizar os efeitos de fitotoxidez em videiras. É preciso evitar aplicações destes compostos próximo ao vinhedo, a menos que haja uma zona tampão entre os locais, não pulverizar em dias de ventos fortes, altas temperaturas e umidade relativa do ar muito baixa e comunicar-se com vizinhos. Muitos produtores tiveram experiências com danos causados por herbicidas no passado e compreendem os riscos, do mesmo modo a comunicação facilita a troca de informação que muitas vezes não chegou ao produtor (Longstroth & Baughman, 2015). Assim como devem verificar quando as uvas estão em estágios de desenvolvimento mais sensíveis. Os estádios mais sensíveis da uva são no início do desenvolvimento com a quebra de broto e no início da primavera, através da floração e do conjunto de frutas. (Ball et al., 2014) portanto, nesta época deve-se ter cuidado com aplicações destes herbicidas.

#### **4. Considerações Finais**

A formulação 2,4-D apresentou valores de concentração superiores ao LOQ, o que possibilita certificar a presença de resíduo do herbicida em 69,35% das amostras. Com base nestes resultados pode-se afirmar que a deriva do produto pode ser a causa dos danos observados nas videiras e apontados pelos produtores do município de Jaguari, estado do Rio Grande do Sul, Brasil

#### **Referências**

Amarante Junior, O. P., Santos, T. C. R., Brito, N. M., & Ribeiro, M. L. (2002). Revisão das propriedades, usos e legislação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). *Cadernos de Pesquisa*. 13 (1), 60-70.

Ball, D. A., & Corp, M., & Dami, I. (2014) *Preventive herbicide drift and injury to grapes*. Oregon State University. Extension Service. Recuperado de: <https://catalog.extension.oregonstate.edu/sites/catalog/files/project/pdf/em8860.pdf>

IBGE (2020). *Levantamento Sistemático da Produção Agrícola*. Recuperado de: <https://sidra.ibge.gov.br/home/Ispa/brasil>

Longstroth, M. & Baughman, B. (2015) *Think twice before using 2,4-D in grape-growing areas*. Recuperado de: [http://msue.anr.msu.edu/news/think\\_twice\\_before\\_using\\_24\\_d\\_in\\_grape\\_growing\\_areas](http://msue.anr.msu.edu/news/think_twice_before_using_24_d_in_grape_growing_areas)

Mello, L. M. R. (2019). Vitivinicultura brasileira: panorama 2017. *Comunicado Técnico Embrapa*. 1-11

Mello, L. M. R. (2019). Vitivinicultura brasileira: panorama 2018. *Comunicado Técnico Embrapa*. 1-12

Mello, L. M. R., & Machado, C. A. E. (2020) Vitivinicultura brasileira: panorama 2019. *Comunicado Técnico Embrapa*. 1-21

Molina. L. (2016) *Produtores de uva estimam redução de 65% na safra 2017 no Vale do Jaguari*. Recuperado de: <http://ww1.al.rs.gov.br/edegarpreto/Imprensa/Detalhes daNot%C3%ADcia/tabid/1533/IdMateria/307358/Default.aspx>.

Oliveira Júnior, R. S., Constantin, J., Brandão Filho, J. U. T., Callegari, O., Pagliari, P. H., Cavalieri, S. D., Framesqui, V. P., Carreira, S. A. M., & Roso, A. C. (2007). Efeito de subdoses de 2,4-D na produtividade de uva itália e suscetibilidade da cultura em função de seu estágio de desenvolvimento. *Engenharia Agrícola*, 27(nº esp.), 35-40.

Pereira, A. S., Shitsuka, D. M., Parreira, F. J., & Shitsuka, R. (2018). *Metodologia da pesquisa científica*. UAB/NTE/UFSM. Recuperado de: [https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/15824/Lic\\_Computacao\\_Metodologia-Pesquisa-Cientifica.pdf?sequence=1](https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/15824/Lic_Computacao_Metodologia-Pesquisa-Cientifica.pdf?sequence=1).

Prestes, O. D., Friggi, C. A., Adaime, M. B., & Zanella, R. (2009). QuEChERS-Um método moderno de preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. *Química Nova*, 32(6), 1620-1634

Prestes, O. D., Adaime, M. B., & Zanella, R. (2011) QuEChERS: possibilidades e tendências no preparo de amostras para determinação multirresíduos de pesticidas em alimentos. *Scientia Chromatographica*, 3(1), 51-64.

Prestes, F. (2019). *2,4-D: o herbicida que tem feito agricultores desistirem de produzir uvas*. Recuperado de: <https://custooculto.sul21.com.br/2019/04/24/2-4d-o-herbicida-que-tem-feito-agricultores-desistirem-de-produzir-uvas>

Sônego, O.R; Fraguas, J.C; Grigoletti Júnior, A. (2003) *Sintomas ou distúrbios causados por agentes não-infecciosos*. Recuperado de: [https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Sintomas+Causados+Por+Agentes+Nao\\_Infecciosos\\_uva\\_fit0\\_000ftu2scopy02wyiv80otz6x9zpy5m4k.pdf](https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Sintomas+Causados+Por+Agentes+Nao_Infecciosos_uva_fit0_000ftu2scopy02wyiv80otz6x9zpy5m4k.pdf)

Walker, T. (2011). *Avoiding 2,4-D injury to grapevines*. Colorado State University, Extension. Recuperado de: <https://extension.colostate.edu/docs/pubs/crops/grapevines.pdf>

Yin, R. K. (2015) *Estudo de caso, planejamento e métodos*. (5a ed.), Porto Alegre: Bookman.

#### **Porcentagem de contribuição de cada autor no manuscrito**

Ana Lúcia de Paula Ribeiro – 20%

Ana Paula Rodrigues Brum – 20%

Magali Kemmerich – 20%

Jerônimo Zamberlan Buzzatti – 20%

Francisco Teixeira Rodrigues – 20%